

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520111151586

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

相邻五元环基元的  $C_{60}$  衍生捕获及有机光伏  
电子受体  $PC_{70}BM$  异构体的分离和表征

Adjacent Pentagons Element Captured by  $C_{60}$  and Separation and  
Characterization of Organic Solar Cell Acceptor  $PC_{70}BM$  isomers

李 翔

指导教师姓名: 谢素原 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2014 年 6 月

论文答辩时间: 2014 年 6 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 年 月



## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2014 年 月 日



## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2014 年        月        日



## 摘 要

自从富勒烯被发现以来,富勒烯独特的结构及物理化学性质吸引了科学家们极大的关注,并取得了较快的发展和进步。近三十年来,科学研究者根据大量的理论计算和实验结果对富勒烯的形成提出了多种模型和可能的机理。但由于缺乏足够的实验证据,至今仍没有任何一种机理可以完全解释富勒烯的形成过程。要了解富勒烯的形成过程,关键在于富勒烯形成过程中反应中间体的捕获和表征。然而,这些反应中间体十分活泼且易进一步生成更稳定的富勒烯,不易被捕获和表征。因此关于富勒烯形成过程中中间体的捕获具有十分重要的意义。

聚合物太阳能电池具有重量轻、材料来源丰富、有机材料柔性好、制作成本低等优点,成为人们近年来的研究热点。在聚合物太阳能电池中, [6,6]-苯基-C<sub>70</sub>-丁酸甲酯(PC<sub>70</sub>BM)由于吸收强、溶解度高、重组能量小等特点,是目前高效聚合物太阳能电池中常用的受体材料。由于PC<sub>70</sub>BM和bisPC<sub>70</sub>BM异构体的数量较多,目前尚无针对不同异构体的聚合物太阳能电池效率的研究。因此对PC<sub>70</sub>BM和bisPC<sub>70</sub>BM异构体的分离提纯,对受体材料性能的改进具有一定的指导意义。

本论文的主要工作:

1. 通过石墨电弧放电法引入氯源而氯化得到的富勒烯衍生物进行高效液相色谱分离,得到一种新型富勒烯衍生物 C<sub>60</sub>(C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>),并对其结构及形成机理进行了初步的探讨。该 C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub> 片段含一对相邻五元环,其骨架结构存在于许多非 IPR 富勒烯中,可能是许多富勒烯形成机理中的重要中间体;
2. 对常用的聚合物太阳能电池受体材料 bisPC<sub>70</sub>BM 进行分离提纯,得到 bisPC<sub>70</sub>BM 两个异构体的晶体结构,并对其光伏性能进行初步的探讨。理论分析和实验结果表明,不同异构体堆积方式的不同会影响其固体状态下的电子迁移率,并对其能量转换效率造成一定影响;
3. 通过多轮高效液相色谱法对常用的聚合物太阳能电池受体材料 PC<sub>70</sub>BM 进行分离提纯。建立了这类功能化的富勒烯衍生物及手性富勒烯的分离方法,为今后进行相关富勒烯材料的研究奠定了物质基础。

**关键词:** 富勒烯衍生物; 立体异构; 手性富勒烯; 聚合物太阳能电池。

## Abstract

Since the discovery of fullerene  $C_{60}$  in 1985, studies on fullerenes have achieved progress on a wide range of research fields. Although tremendous advances in fullerene sciences have been achieved, the formation of these all-carbon cages still remains a mystery. Due to the absence of experimental evidences, none of the existed mechanism is widely accepted. In order to understand the formation of fullerenes, the key lies in the capture and characterization of the intermediates. But these intermediates are very reactive and hard to be captured. To capture and characterize these intermediates are very important, because they not only are vital for understanding the mechanism of fullerene formation, but also provide novel building blocks for fullerene-based materials.

Organic solar cells (OSCs) based on conjugated polymer donor (or organic molecule donor) and fullerene acceptor offer opportunities to develop renewable solar energy sources because of their advantages of lightweight, flexible, and large-area fabrication with low cost. The derivatives of [6,6]-phenyl- $C_{71}$ -butyric acid methyl ester ( $PC_{71}BM$ ) are a family of most efficient acceptors prevalently applied in organic solar cells. Cause the diversity of the isomers of  $PC_{70}BM$  and  $bisPC_{71}BM$ , nothing is known about the effect of spatial orientation of the addends on photovoltaic performance.

1.  $C_{60}(C_{12}Cl_8)$  has been obtained during conventional fullerene synthesis in a chlorine-containing atmosphere by using the radiofrequency furnace technique. By X-ray diffraction, its epoxide structure has been characterized ambiguously. The  $C_{12}Cl_8$  fragment extras a pair of adjacent pentagons existed in many non-IPR fullerene, which may be the key intermediate in the formation of fullerenes.
2. As the most abundant members in  $bisPC_{71}BM$  family, two stereomers with trans- and cis-configuration have been purified and identified from the mixture of tens bis-adducts. In both experimental and theoretical aspects, this work exemplifies



the photovoltaic properties of fullerene-based electron acceptors profoundly influenced by aggregation for the isomeric molecules with otherwise similar absorption and electrochemical properties.

3. By HPLC, the PC<sub>70</sub>BM was successfully purified and identified. The fundamental studies for these fullerene derivatives and chiral fullerenes separation would facilitate the further investigations on related fullerene materials.

**Key words:** fullerenes derivatives; stereomers; chiral fullerenes; polymers solar cells

# 目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	IV
CONTENTS.....	VII
第一章 绪论.....	VII
1.1. 富勒烯及其衍生物 .....	2
1.1.1. 富勒烯的合成.....	2
1.1.2. 富勒烯的分离.....	4
1.1.3. 富勒烯的表征.....	5
1.2. 富勒烯的形成机理 .....	6
1.2.1. 富勒烯的形成机理.....	6
1.2.2. “独立五元环” 规则.....	10
1.2.3. Stone-Wales 转变.....	10
1.3. 手性富勒烯 .....	11
1.3.1. 手性富勒烯的分类.....	11
1.3.2. 手性碳笼富勒烯.....	12
1.3.3. C <sub>60</sub> 手性衍生物.....	13
1.3.4. C <sub>70</sub> 手性衍生物.....	14
1.4. 富勒烯及其衍生物的应用 .....	15
1.4.1. 富勒烯及其衍生物在机太阳能电池中的应用.....	15
1.4.2. 富勒烯及其衍生物的其他应用.....	21
1.5. 本课题的提出 .....	23
参考文献.....	25

<b>第二章</b>	<b><math>C_{60}(C_{12}Cl_8)</math> 的分离及表征 .....</b>	<b>31</b>
2.1.	实验部分 .....	32
2.1.1.	实验条件.....	32
2.2.	实验结果与讨论 .....	33
2.2.1.	原始产物的合成与提取.....	33
2.2.2.	$C_{60}(C_{12}Cl_8)$ 的高效液相色谱分离 .....	33
2.2.3.	$C_{60}(C_{12}Cl_8)$ 的质谱表征 .....	34
2.2.4.	$C_{60}(C_{12}Cl_8)$ 的紫外可见光谱 .....	35
2.2.5.	$C_{60}(C_{12}Cl_8)$ 的晶体结构表征 .....	35
2.2.6.	$C_{60}(C_{12}Cl_8)$ 的形成机理探究 .....	38
2.3.	本章小结 .....	39
<b>参考文献.....</b>		<b>40</b>
<b>第三章</b>	<b>bisPC<sub>71</sub>BM 异构体的分离及光伏性能研究.....</b>	<b>42</b>
3.1.	实验部分 .....	44
3.1.1.	实验条件.....	44
3.1.2.	bisPC <sub>71</sub> BM 的合成 .....	45
3.1.3.	bisPC <sub>71</sub> BM 异构体的分离 .....	45
3.1.4.	trans-bisPC <sub>71</sub> BM 和 cis-bisPC <sub>71</sub> BM 的质谱表征.....	46
3.1.5.	trans-bisPC <sub>71</sub> BM 和 cis-bisPC <sub>71</sub> BM 紫外可见光谱.....	47
3.1.6.	trans-bisPC <sub>71</sub> BM 和 cis-bisPC <sub>71</sub> BM 的核磁分析 .....	47
3.1.7.	trans-bisPC <sub>71</sub> BM 和 cis-bisPC <sub>71</sub> BM 的晶体结构表征.....	51
3.1.8.	trans-bisPC <sub>71</sub> BM 和 cis-bisPC <sub>71</sub> BM 的循环伏安测试.....	53
3.2.	结果与讨论 .....	54
3.3.	本章小结 .....	57
<b>参考文献.....</b>		<b>58</b>
<b>第四章</b>	<b>PC<sub>70</sub>BM 的分离及表征.....</b>	<b>60</b>

4.1. 实验部分 .....	61
4.1.1. 实验条件.....	61
4.2. 实验结果与讨论 .....	62
4.2.1. PC <sub>70</sub> BM 的合成.....	62
4.2.2. PC <sub>70</sub> BM 混合物的分离.....	63
4.2.3. PC <sub>70</sub> BM 的质谱表征.....	65
4.2.4. PC <sub>70</sub> BM 的紫外可见光谱.....	66
4.2.5. $\alpha$ -PC <sub>70</sub> BM 和 $\beta$ -PC <sub>70</sub> BM 的圆二色光谱表征 .....	68
4.2.6. PC <sub>70</sub> BM 的核磁分析.....	68
4.3. 本章小结 .....	72
<b>参考文献.....</b>	<b>73</b>
<b>第五章 今后工作的展望.....</b>	<b>75</b>
<b>硕士期间发表论文情况 .....</b>	<b>76</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>77</b>

## Contents

<b>Abstract in chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Contents in chinese .....</b>	<b>IV</b>
<b>Contents .....</b>	<b>VII</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>VII</b>
1.1.    Fullerenes and Related Derivatives .....	2
1.1.1.    Synthesis of fullerenes .....	2
1.1.2.    Isolation of fullerenes .....	4
1.1.3.    Characterization of fullerenes .....	5
1.2.    Mechanisms of the fullerene formation .....	6
1.2.1.    Mechanisms of the fullerene formation .....	6
1.2.2.    IPR Principle.....	10
1.2.3.    Stone-Wales transformation .....	10
1.3.    Chiral Fullerenes .....	11
1.3.1.    Classification of fullerene chirality.....	11
1.3.2.    Inherently Chiral Fullerenes .....	12
1.3.3.    C <sub>60</sub> Chiral Derivatives.....	13
1.3.4.    C <sub>70</sub> Chiral Derivatives .....	14
1.4.    Applications of Fullerenes and Related Derivatives .....	15
1.4.1.    Organic solar cells.....	15
1.4.2.    Other applications .....	21
1.5.    The working out of the subject .....	23
<b>References .....</b>	<b>25</b>

<b>Chapter 2 Separation and characterization of <math>C_{60}(C_{12}Cl_8)</math>.....</b>	<b>31</b>
2.1. Experimental section .....	32
2.1.1. Experimentation.....	32
2.2. Results and discussions .....	33
2.2.1. Synthesis and extraction of chlorinated fullerene soot .....	33
2.2.2. Multi-stage HPLC of $C_{60}(C_{12}Cl_8)$ .....	33
2.2.3. Mass spectra of $C_{60}(C_{12}Cl_8)$ .....	34
2.2.4. UV-Vis spectra of $C_{60}(C_{12}Cl_8)$ .....	35
2.2.5. Single crystal X-ray diffraction of $C_{60}(C_{12}Cl_8)$ .....	35
2.2.6. The formation mechanism of $C_{60}(C_{12}Cl_8)$ .....	38
2.3. Conclusions .....	39
<b>References .....</b>	<b>40</b>
<b>Chapter 3 Separation and characterization of bisPC<sub>71</sub>BM .....</b>	<b>42</b>
3.1. Experimental section .....	44
3.1.1. Experimentation .....	44
3.1.2. Synthesis of bisPC <sub>71</sub> BM .....	45
3.1.3. Isolation of bisPC <sub>71</sub> BM isomers .....	45
3.1.4. Mass spectra of trans-bisPC <sub>71</sub> BM and cis-bisPC <sub>71</sub> BM.....	46
3.1.5. UV-Vis spectra of trans-bisPC <sub>71</sub> BM and cis-bisPC <sub>71</sub> BM .....	47
3.1.6. NMR spectra of trans-bisPC <sub>71</sub> BM and cis-bisPC <sub>71</sub> BM .....	47
3.1.7. Single crystal X-ray diffraction of bisPC <sub>71</sub> BM.....	51
3.1.8. electrochemical properties of trans-bisPC <sub>71</sub> BM and cis-bisPC <sub>71</sub> BM .....	53
3.2. Results and discussions .....	54
3.3. Conclusions .....	57
<b>References .....</b>	<b>58</b>
<b>Chapter 3 Separation and characterization of PC<sub>70</sub>BM .....</b>	<b>60</b>

4.1. Experimental section .....	61
4.1.1. Experimentation .....	61
4.2. Results and discussions .....	62
4.2.1. Synthesis of PC <sub>70</sub> BM .....	62
4.2.2. Isolation of PC <sub>70</sub> BM .....	63
4.2.3. Mass spectra of PC <sub>70</sub> BM .....	65
4.2.4. UV-Vis spectra of PC <sub>70</sub> BM .....	66
4.2.5. CD spectra of $\alpha$ -PC <sub>70</sub> BM and $\beta$ -PC <sub>70</sub> BM .....	68
4.2.6. NMR spectrum of PC <sub>70</sub> BM .....	68
4.3. Conclusions .....	72
<b>References .....</b>	<b>73</b>
<b>Chapter 5 Propects of future work.....</b>	<b>75</b>
<b>Publications .....</b>	<b>76</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>77</b>





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库